



Espacenet

Bibliographic data: DE4211934 (A1) — 1993-10-14

Aq. alkaline developer soln. for offset printing plate - contg. silane cpd. with carboxylic acid or anhydride or sulphonic or phosphonic acid or acid halide gp. to maximise developer life

Inventor(s): NICK BERNHARD DR [DE]; LAUKE HARALD DR [DE]; LEYRER REINHOLD J DR [DE] ±

Applicant(s): BASF AG [DE] ±

Classification:

- **international:** C07F7/18; C07F9/38; G03F7/32; (IPC1-7): C07C215/12; C07C229/16; C07C305/04; C07C309/37; C07C33/22; C07C53/126; C07F7/18; C07F9/30; C07F9/40; G03F7/32
- **European:** C07F7/18C4B; C07F9/38A1W; G03F7/32A

Application number: DE19924211934 19920409

Priority number(s): DE19924211934 19920409

Abstract of DE4211934 (A1)

Aq. developer soln. (I) contg. basic cpd(s) with pH over 7, for negative or positive working light-sensitive offset printing plates based on light-sensitive diazo cpds. contains 0.1-50 g/l (silane(s) of the formula $X-(CH_2)_y-Si(R_1)_n(OR_2)_3-n$ (II), where R1 and R2 are 1-9C alkyl or 6-12C aryl; X is ZO-CO-CHR3-, R4O-CO-CHR3-, ZO-CO-CH=C(COOR5)-, R4O-CO-CH=C(COOR5)-, a 2,5-dioxo-2,5-dihydro-fur-3-yl gp., (R6O)2P(=O)-, (Hal)2P(=O)-, ZO3S-, HalO2S-, ZO3S-Ar- or HalO2S-Ar- gp.; R3 is H, 1-9C alkyl or 1-9C acyl; or the acyl gp. R3 + the HO-CO=CH= gp. form a carboxylic anhydride ring; R4 and R5 are 1-9C alkyl or 6-12C aryl; R6 is H, 1-9C alkyl or 6-12C aryl; Z is H or an alkali metal; Ar is 6-12C arylene; Hal is Cl or Br; y is 1-4 and n is 0-1. (II) is dissolved in (I) in hydrolysed form, esp. in salt form. More specifically, X is (R6O)2P(=O)-; R2 and R6 are H, 1-9C alkyl or 6-12C aryl; y = 2; and n = 0. In particular, (II) is the K (2-(trihydroxysilyl)ethyl)phosphoante (IIA). ADVANTAGE - The addn. of (II), esp. phosphonic acid silanes, maximises the life of (I), without impairing the reproduction quality and ensures that the developed printing plates run freely in the printing machines and give large editions.

Last updated: 5.12.2011 Worldwide Database 5.7.31; 93p



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 11 934 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 11 934.0
㉔ Anmeldetag: 9. 4. 92
㉕ Offenlegungstag: 14. 10. 93

㉙ Int. Cl.⁵:
G 03 F 7/32
C 07 F 9/30
C 07 F 9/40
C 07 F 7/18
// C 07 C 215/12,
229/16,33/22,309/37,
305/04,53/126

DE 42 11 934 A 1

㉙ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉚ Erfinder:
Nick, Bernhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Lauke,
Harald, Dr., 6800 Mannheim, DE; Leyrer, Reinhold J.,
Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

㉛ **Wäßrige Entwicklerlösung für Offset-Druckplatten**

㉜ Die Erfindung betrifft wäßrige, mindestens eine basisch reagierende Verbindung enthaltende Entwicklerlösungen mit einem pH-Wert > 7 für negativ oder positiv arbeitende Offset-Druckplatten mit einer lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf Basis von lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen. Die wäßrigen Entwicklerlösungen sind gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 5 Gew.-% an speziellen Silanen, insbesondere Phosphonsäuresilanen. Die erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen haben eine hohe Entwicklerkapazität und gewährleisten ein gutes Freilaufverhalten der hiermit hergestellten Offset-Druckplatten.

DE 42 11 934 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige, mindestens eine basisch reagierende Verbindung enthaltende Entwicklerlösungen mit einem pH-Wert > 7 für negativ oder positiv arbeitende Offset-Druckplatten mit einer lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf Basis von lichtempfindlichen Diazonium- bzw. Diazid-Verbindungen.

Der Einsatz von Offset-Druckplatten mit einer auf einem Träger aufgetragenen, lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist weit verbreitet und gebräuchlich. Für den Druck, d. h. die Herstellung der Druckformen, werden die lichtempfindlichen Offset-Druckplatten bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet und mit einer Entwicklerlösung ausgewaschen. Bei den negativ arbeitenden Druckplatten werden die bildmäßig belichteten Bereiche der Aufzeichnungsschicht in der Entwicklerlösung unlöslich, so daß in diesem Fall bei der Entwicklung die unbelichteten Bereiche der Aufzeichnungsschicht mit der Entwicklerlösung ausgewaschen werden. Bei den positiv arbeitenden Druckplatten werden hingegen die bildmäßig belichteten Bereiche der Aufzeichnungsschicht in den Entwicklerlösungen löslich und bei der Entwicklung mit der Entwicklerlösung ausgewaschen.

An die Entwicklerlösungen werden dabei eine Reihe von Anforderungen gestellt. So sollen sie nach der bildmäßigen Belichtung die zu entfernenden Schichtanteile der Aufzeichnungsschicht möglichst schnell und sauber entfernen, ohne jedoch die bildführenden Bereiche der Aufzeichnungsschicht, die bei dem Entwicklungsvorgang auf dem Schichtträger verbleiben, anzuquellen, zu beschädigen oder gar abzulösen. Die Entwicklerlösungen sollen als solche lagerstabil sein und möglichst nicht schäumen, damit sie in den kontinuierlich arbeitenden, automatischen Entwickler-Vorrichtungen problemlos eingesetzt werden können. Sie sollen ferner einen möglichst breiten Entwicklungs-Spielraum aufweisen, d. h. gleichbleibende Entwicklungseigenschaften auch bei Änderung der Entwicklungsverhältnisse besitzen, und auch bei häufiger Wiederverwendung im Kreislauf nur geringe Ermüdungserscheinungen zeigen, d. h. eine hohe Ergiebigkeit und Entwicklerkapazität haben. Letzlich sollen die Entwicklerlösungen auch noch möglichst universell einsetzbar sein.

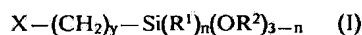
Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, geeignete Entwicklerlösungen für lichtempfindliche Offset-Druckplatten aufzuzeigen, die möglichst vielen der an sie gestellten Anforderungen genügen. Zum einschlägigen Stand der Technik sei beispielsweise, ohne daß es sich hierbei um eine vollständige Aufzählung handeln kann, auf die DE-C-25 30 502, EP-B-134 407, EP-B-99 003, EP-B-135 026, DE-A-34 39 597, DE-A-36 27 585, EP-B-76 984, EP-B-56 138, EP-A-177 962 und EP-B-200 913 verwiesen. Bei den Entwicklerlösungen für die lichtempfindlichen, negativ, oder positiv arbeitenden Offset-Druckplatten vom "Diazo-Typ" handelt es sich üblicherweise um wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen, die neben Wasser als Hauptbestandteil und mindestens einer basisch reagierenden Verbindung in aller Regel oberflächenaktive Substanzen, Komplexbildner, Puffersubstanzen sowie ggf. geringe Mengen an einem organischen Lösungsmittel, Entschäumungsmittel, Hydrophilierungsmittel und dergleichen enthalten.

Die an die wäßrigen Entwicklerlösungen für die lichtempfindlichen Offset-Druckplatten gestellten Anforderungen sind in mancher Hinsicht gegenläufig: für die Erzielung einer guten Reproduktionsqualität, d. h. einer exakten und vorlagengetreuen Ausbildung auch sehr feiner Bildelemente, sind "milde" wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen mit einem möglichst niedrigen pH-Wert und einem niedrigen Tensid-Gehalt von Vorteil. Bei solchen "milden" Entwicklerlösungen verbleibt in den ausgewaschenen Schichtbereichen jedoch häufig ein Restbelag auf dem hydrophilen Träger, so daß die Wasserführung beim Druckvorgang schlecht und ungenügend ist. "Aggressive" wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen, die einen hohen pH-Wert und/oder einen hohen Gehalt an Tensiden besitzen, verkürzen zwar die Entwicklungszeiten, verhindern eine Restbelags-Bildung in den ausgewaschenen Schichtbereichen und verbessern damit die Wasserführung beim Druckvorgang. Sie verschlechtern aber in erheblichem Umfang die Reproduktionsqualität. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die bekannten wäßrigen Entwicklerlösungen für lichtempfindliche Offset-Druckplatten wohl einzelnen, speziellen Anforderungen genügen, hinsichtlich einer breiten und allgemeinen Einsatzmöglichkeit jedoch nicht voll befriedigen können. Die Probleme bei den bekannten wäßrigen Entwicklerlösungen treten insbesondere bei häufiger Wiederverwendung der Entwicklerlösungen zutage, d. h., die Entwicklerlösungen haben keine hohe Ergiebigkeit und Entwicklerkapazität, sondern sind relativ schnell erschöpft. Es besteht daher nach wie vor ein Bedarf an neuen, weiterentwickelten wäßrigen Entwicklerlösungen mit verbesserten Eigenschaften für lichtempfindliche Offset-Druckplatten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue wäßrige, basisch wirkende Verbindungen enthaltende Entwicklerlösungen mit verbessertem Eigenschaftsprofil für lichtempfindliche, positiv oder negativ arbeitende Offset-Druckplatten auf Basis von lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen aufzuzeigen, wobei die Entwicklerlösungen insbesondere einen möglichst langen Lebenszyklus ohne Verschlechterung der Entwicklungseigenschaften aufweisen sollen, ohne Einbuße der Reproduktionsqualität nur langsam erschöpfen sollen und ein gutes Freilaufverhalten beim Einsatz der entwickelten Druckformen in den Druckmaschinen gewährleisten sollen.

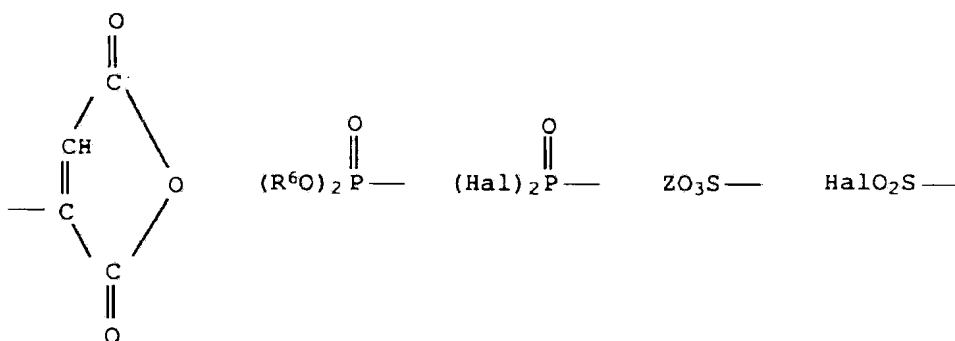
Es wurde nun überraschend gefunden, daß diese Aufgabe durch den Zusatz geringer Mengen an speziellen Silanen, insbesondere Phosphonsäuresilanen, zu den wäßrigen, basisch wirkenden Verbindungen enthaltenden Entwicklerlösungen gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge eine wäßrige, wenigstens eine basisch wirkende Verbindung enthaltende Entwicklerlösung mit einem pH-Wert > 7 für negativ oder positiv arbeitende lichtempfindliche Offset-Druckplatten auf Basis von lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen, wobei die erfindungsgemäße wäßrige Entwicklerlösung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie 0,1 bis 50 g/l der Entwicklerlösung, eines oder mehrerer der Silane der allgemeinen Formel (I) enthält

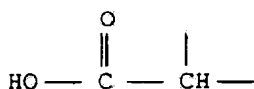


worin R^1 und R^2 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlen-

stoffatomen oder für einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen und X für einen der Reste



steht, wobei R^3 für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, einen Carbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen aus diesem Carbonsäurerest und der an R^3 gebundenen Methylencarbonsäuregruppe



gebildeten Carbonsäureanhydridring steht, R^4 und R^5 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, R^6 für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall,

Ar für einen Arylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Hal für ein Chlor- oder Bromatom,

y für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2

stehen, wobei die Silane der allgemeinen Formel (I) in der wäßrigen Entwicklerlösung in hydrolysierte Form, insbesondere in Salzform, gelöst vorliegen.

Die erfindungsgemäßen, die speziellen Silane enthaltenden wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen gewährleisten nicht nur eine hohe, vorlagengetreue Reproduktionsqualität, selbst in Bereichen mit feinen Bildelementen und bei kurzen Entwicklungszeiten. Die mit den erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen entwickelten Druckplatten zeigen darüber hinaus überraschenderweise in der Druckmaschine auch ein verbessertes Freilaufverhalten. Unter "Freilaufverhalten" ist dabei die Zeitspanne nach dem Anfahren der Druckmaschine zu verstehen, in der sich das Gleichgewicht zwischen Wasser und Farbe zwischen den nichtbildführenden und bildführenden Bereichen der Druckplatte einstellt. Erst nach Vorliegen dieses Gleichgewichtes können Druckmuster mit einwandfreier Qualität erzeugt werden. Je schneller sich das Wasser/Farbe-Gleichgewicht einstellt, d. h. je kürzer die Zeit für das "Freilaufen" der entwickelten Druckplatten in der Druckmaschine ist, um so vorteilhafter sind die entwickelten Druckplatten. Mit den erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen lassen sich die nach der bildmäßigen Belichtung der Offset-Druckplatten auszuwaschenden Bereiche der Aufzeichnungsschicht praktisch rückstandslos und ohne Verbleib einer Restschicht auf dem Trägermaterial entfernen, ohne daß hierdurch

die gute Reproduktionsqualität beeinträchtigt wird. Überraschenderweise hat sich ferner gezeigt, daß die erfindungsgemäßen, die speziellen Silane enthaltenden wäßrigen Entwicklerlösungen im Vergleich zu entsprechenden wäßrigen Entwicklerlösungen, die die erfindungsgemäßen Silane nicht enthalten, in vorteilhafter Weise eine deutlich erhöhte und verbesserte Entwickler-Kapazität aufweisen. Die Entwickler-Kapazität ist ein Maß für die Zahl der mit einer Entwicklerlösung durchführbaren Entwicklungsvorgänge, d. h. die Wiederverwendbarkeit der Entwicklerlösung im Kreislauf. Bei den erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen tritt der Erschöpfungszustand erst viel später ein als bei anderen vergleichbaren Entwicklerlösungen ohne den erfindungsgemäßen speziellen Silan-Zusatz. Selbst bei hoher Beladung nach einer großen Anzahl von Entwicklungs-Zyklen ist die mit den erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen erzielte Reproduktionsqualität ausgezeichnet und zeigen die entwickelten Druckplatten eine sehr gute Wasserführung.

Die erfindungsgemäß den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen für lichtempfindliche Offset-Druckplatten zuzusetzenden speziellen Silane sind als solche bekannt und beispielsweise in der DE-A-36 27 757 und der DE-A-37 40 698 im Zusammenhang mit der Herstellung von lichtempfindlichen Flachdruckplatten beschrieben. Aus der DE-A-37 44 121 ist darüber hinaus zu entnehmen, daß bestimmte Phosphonsäuresilane vorteilhaft den wäßrigen Befeuchtungslösungen für den Offset-Druckprozeß zugesetzt werden können. Es war für den Fachmann jedoch nicht naheliegend, zur Lösung der gestellten Aufgabe diese speziellen Silane den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen für lichtempfindliche Offset-Druckplatten zuzusetzen. Das hierdurch erzielte, vorteilhafte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen, z. B. die hohe Entwicklerkapazität bei ausgezeichneter Reproduktionsqualität, war durchaus überraschend und in keiner Weise vorhersehbar.

Die wäßrigen, mindestens eine basisch wirkende Verbindung enthaltenden Entwicklerlösungen werden im Rahmen dieser Erfindung der Einfachheit halber auch als wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen bezeichnet.

Erfindungsgemäß enthalten die wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen vorzugsweise solche Silane der allgemeinen Formel (I), bei denen R^1 und R^2 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, insbesondere für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Gruppe, oder für den Phenyl-, Benzyl- oder Methylphenylrest stehen. In den Resten für X stehen vorteilhafterweise R^3 für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Gruppe, einen Carbonsäurerest, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$ oder $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{COOH}$, oder für einen aus diesem Carbonsäurerest und dem an R^3 gebundenen Methylencarbonsäurerest gebildeten Carbonsäureanhydridring, z. B. einen Bernsteinsäureanhydridring,

R^4 u. R^5 gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Gruppe, oder den Phenyl-, Benzyl- oder Methylphenyl-Rest,

R^6 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Gruppe, oder den Phenyl-, Benzyl- oder Methylphenyl-Rest,

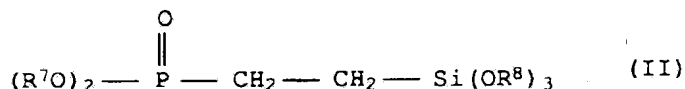
Z für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Li, Na, K oder auch NH_4 ,

Ar für einen Phenylenrest und

Hal für Chlor.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel (I), welche erfindungsgemäß den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen mit besonderem Vorteil zugesetzt werden, sind (2-Tripopoxysilylethyl)carbonsäure, (3-Trimethoxysilylpropyl)-carbonsäure, (4-Trimethoxysilylbutyl)-carbonsäure sowie deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester; (3-Triethoxysilylpropyl)-bernsteinsäureanhydrid, (3-Triethoxysilylpropyl)-maleinsäureanhydrid, (2-Trimethoxysilylethyl)phosphonsäure, (2-Trimethoxysilylethyl)phosphonsäuredimethylester, (3-Triethoxysilylpropyl)phosphonsäuredimethylester und -phosphonsäurediethylester, (2-Trimethoxysilylethyl)phosphonsäuredichlorid, (3-Trimethoxysilylpropyl)phosphonsäuredichlorid, (3-Trimethoxysilylpropyl)phosphonsäure, 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilan, 2-(4-Sulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilan, (3-Trimethoxysilylpropyl)sulfonsäurechlorid sowie (3-Trimethoxysilylpropyl)sulfonsäure.

Als ganz besonders vorteilhaft hat sich erfindungsgemäß der Zusatz von Silanen der allgemeinen Formel (II)



in hydrolysierten Form erwiesen, wobei in der allgemeinen Formel (II) R^7 und R^8 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen. Als Vertreter für diese Silane der allgemeinen Formel II seien insbesondere die [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]-phosphonsäure sowie deren Salze genannt und hervorgehoben.

Die erfindungsgemäß in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen einzusetzenden Silane sind als solche bekannte Verbindungen und können nach den üblichen und bekannten Methoden hergestellt werden. Sie liegen in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen erfindungsgemäß in hydrolysierten Form gelöst vor. Die Hydrolyse der Silane der allgemeinen Formel (I) erfolgt, ggf. unter Säure-Katalyse, beim Lösen der Silane der allgemeinen Formel (I) in Wasser. In gewissem Umfang können bei der Hydrolyse auch Kondensate entstehen. Je nach verwendetem Silan der allgemeinen Formel (I) läuft die Kondensationsreaktion mehr oder weniger vollständig ab und führt daher zu einem Gemisch aus hydrolysierten, kondensierten Silanen der allgemeinen Formel (I) unterschiedlichen Molekulargewichts. Insbesondere liegen die Hydrolysate bzw. hydrolysierten Kondensate der

Silane der allgemeinen Formel (I) erfindungsgemäß in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen in Form der Salze dieser Hydrolysate vor, wobei dabei vor allem die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere deren Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Salze, in Frage kommen.

Die Hydrolysate bzw. die hydrolysierten Kondensate der Silane der allgemeinen Formel (I) bzw. deren Salze sind erfindungsgemäß in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l Entwicklerlösung enthalten. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 1 bis 25 g pro Liter Entwicklerlösung eingesetzt.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen ist >7 und liegt üblicherweise im Bereich von 8 bis 12. Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Silanen der allgemeinen Formel (I) können die wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen die für solche Entwicklerlösungen für lichtempfindliche Offset-Druckplatten üblichen und bekannten Bestandteile enthalten. Hierzu gehören neben Wasser als Hauptbestandteil, welches üblicherweise mindestens 75 Gew.-% der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung ausmacht, eine oder mehrere basisch wirkende Verbindungen, eine oder mehrere oberflächenaktive Substanzen und Komplexbildner sowie darüber hinaus ggf. Puffersubstanzen, Entschäumungsmittel, Hydrophilierungsmittel und/oder geringe Mengen an einem organischen Lösungsmittel.

Als basisch wirkende Verbindungen sind in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen beispielsweise alkalisch reagierende Salze, Amine oder Imine, wie z. B. insbesondere alkalisch reagierende Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, Triethanolamin oder Salze davon, beispielsweise Phosphate, enthalten. Zu den oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden), die in den erfindungsgemäßen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen enthalten sein können, gehören beispielsweise langkettige Alkansulfate, langkettige Alkansulfonate, Alkylarylsulfonsäuren, Alkyl-Polyethylenglykolether und dergleichen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen auch n-Alkansäuren, insbesondere solche mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder deren Salze enthalten. Zu den bevorzugten Komplexbildnern für die erfindungsgemäßen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen gehören die komplexbildenden Phosphate, insbesondere Metaphosphate, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie insbesondere die Alkalisalze hiervon. Als weitere Bestandteile der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen kommen auch Silikate und Metasilikate, insbesondere die entsprechenden Alkali-Verbindungen in Betracht. Als Puffersysteme für die wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen sind grundsätzlich alle die geeignet, die im pH-Bereich von 8 bis 12 wirksam sind. Zu den üblichen und gebräuchlichen Puffersubstanzen gehören dabei insbesondere Dicarbonate, Phosphate, Borate und Amine, wie Diethanolamin oder Triethanolamin. Übliche Puffersysteme sind u. a. Mischungen aus Carbonat/Hydrogencarbonat, Phosphat/Hydrogenphosphat etc. Ferner können die wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen noch einen Zusatz geringer Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten, wobei hierbei insbesondere beispielsweise Benzylalkohol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol und die Monomethyl- oder Monophenyl-Ether von Ethylenglykol bzw. Propylenglykol genannt sein sollen.

Die neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Silanen der allgemeinen Formel (I) in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen noch enthaltenen anderen Komponenten werden in den hierfür an sich üblichen und bekannten Mengenverhältnissen eingesetzt. Die basisch wirkenden Verbindungen liegen dabei in einer Menge vor, wie sie für die Einstellung des gewünschten pH-Wertes erforderlich ist. Der Gehalt an Komplexbildnern liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, der an oberflächenaktiven Mitteln üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Entwicklerlösung. Sofern in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen auch geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthalten sind, liegt deren Gehalt üblicherweise im Bereich von etwa 0,5 bis 12 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Entwicklerlösung. Sofern Puffersysteme mitverwendet werden, beträgt der Gehalt an Puffersubstanzen in der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung üblicherweise zwischen etwa 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Entwicklerlösung. Die Anpassung der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen an die Art der zu entwickelnden lichtempfindlichen Offset-Druckplatte ist dem Fachmann bekannt und geläufig. Beispielsweise können die Mengenverhältnisse für die Komponenten der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung für positiv bzw. negativ arbeitende Offset-Druckplatten gleich oder auch verschieden sein.

Die erfindungsgemäßen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen sind grundsätzlich für alle lichtempfindlichen Offset-Druckplatten auf Basis von lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen verwendbar. Sie eignen sich mit besonderem Vorteil für Aluminium-Offset-Druckplatten, d. h. lichtempfindliche Offset-Druckplatten mit einem Aluminiumträger, bei denen bei den bildmäßig belichteten und entwickelten Druckplatten die bei der Entwicklung freigelegten Bereiche der Oberfläche des Aluminium-Trägers die wasserführenden Bereiche beim Druckvorgang darstellen.

Die lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten der mit der erfindungsgemäßen Entwicklerlösung entwickelten Offset-Druckplatten auf Basis von lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen können sowohl negativ arbeitend als auch positiv arbeitend sein. Negativ arbeitende Aufzeichnungsschichten enthalten dabei als lichtempfindliche Diazo-Verbindungen Diazoniumharze, wie insbesondere die Salze, vorzugsweise Hexafluorophosphate, von Kondensationsprodukten von Diazoniumdiphenylamin mit Paraformaldehyd. Positiv arbeitende lichtempfindliche Aufzeichnungsschichten der Offset-Druckplatten enthalten als lichtempfindliche Diazo-Verbindung in aller Regel eine niedermolekulare oder hochmolekulare, Chinondiazid-Gruppen enthaltende Verbindung, insbesondere o-Chinondiazide, wie Naphthonchinon-(1,2)-Diazid-sulfonsäureester oder -amide. Sowohl die negativ arbeitenden als auch die positiv arbeitenden lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten können dabei neben den lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen ggf. noch Bindemittel sowie sonstige übliche und bekannte Zusatz- und/oder Hilfsstoffe enthalten.

Die Entwicklung der bildmäßig belichteten Offset-Druckplatten mit der erfindungsgemäßen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung erfolgt in an sich üblicher und bekannter Weise in den gebräuchlichen Entwicklungsvor-

richtungen. Die erfindungsgemäße wäßrig-alkalische Entwicklerlösung ist dabei breit und universell einsetzbar. Sie ermöglicht kurze Entwicklungszeiten, ohne daß hierbei die Reproduktionsqualität Einbuße erleidet. Die erfindungsgemäße Entwicklerlösung ist lagerstabil, zeigt einen breiten Entwicklungsspielraum und ist insbesondere auch durch die hohe Entwicklungskapazität gekennzeichnet, d. h. es ergeben sich lange Standzeiten der Entwicklerlösung in den Entwicklungsvorrichtungen, bevor die Entwicklerlösung erschöpft ist und durch eine frische Entwicklerlösung ersetzt werden muß. Insbesondere hat sich überraschend und vorteilhafterweise gezeigt, daß die erfindungsgemäße wäßrig-alkalische Entwicklerlösung ihre guten und vorteilhaften Eigenschaften selbst noch bei relativ starker Erschöpfung nach wiederholten Entwicklungszyklen zeigt. Überraschend waren auch die guten und verbesserten drucktechnischen Eigenschaften, insbesondere das sehr gute Freilaufverhalten, der mit den erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen hergestellten entwickelten Druckplatten beim Druck in den Druckvorrichtungen. Es werden Druckerzeugnisse mit ausgezeichneter Qualität bei hohem Auflagevolumen erhalten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele 1 bis 5

In allen Beispielen wurde eine handelsübliche, negativ arbeitende lichtempfindliche Offset-Druckplatte eingesetzt, die auf einem in üblicher Weise elektrochemisch vorbehandelten Aluminiumträger eine lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einem Diazoharz und einem Bindemittel aufgebracht enthielt. Bei dem Diazoharz handelt es sich um ein Kondensationsprodukt von Diphenylamin-diazonium-hexafluorophosphat mit para-Formaldehyd. Das Bindemittel war ein Copolymerisat aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, Acrylnitril, Benzylmethacrylat und Methacrylsäure. Die Druckplatten wurden in den einzelnen Beispielen jeweils durch ein Standardnegativ (UGRA-Testkeil) mit Hilfe einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistungsaufnahme: 3 kW) 45 sec lang bildmäßig belichtet. Anschließend wurden die belichteten Druckplatten in ein Entwicklungsbecken eingetaucht und ohne mechanische Unterstützung 40 sec lang ausgewaschen. Die Temperatur der Entwicklerlösung betrug jedesmal 25°C. In den einzelnen Beispielen wurden die näher spezifizierten unterschiedlichen Entwicklerlösungen eingesetzt. Nach dem Auswaschen wurden die Platten unter fließendem Wasser abgespült und einmal mit einem Schwamm abgewischt.

Es wurden dabei folgende Entwicklerlösungen verwendet:

Beispiel 1

Wäßrig-alkalische Entwicklerlösung, enthaltend 1 Gew.-% Triethanolamin, 1 Gew.-% Natriumisopropyl-naphthanlinsulfonat, 0,2% Natriumsulfit, 0,05% Natriumnitritotriacetat und 3% Benzylalkohol.

Beispiel 2

Entwicklerlösung von Beispiel 1, der zusätzlich noch 0,5 Gew.-% des Kaliumsalzes der [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure zugesetzt wurde.

Beispiel 3

Entwicklerlösung von Beispiel 1, die zusätzlich noch mit 1 Gew.-% des Kaliumsalzes der [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure versetzt wurde.

Beispiel 4

Entwicklerlösung von Beispiel 1, der jedoch noch zusätzlich 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat zugesetzt wurde.

Beispiel 5

Entwicklerlösung von Beispiel 1, die jedoch noch mit 1 Gew.-% des Natriumsalzes der Pelargonsäure versetzt wurde.

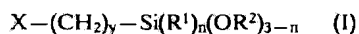
Um eine weitgehende Erschöpfung der Entwicklerlösung zu simulieren wurden in allen Beispielen die genannten Entwicklerlösungen vor dem Einsatz mit Wasser im Verhältnis 1:15 verdünnt und untersucht, ob der Entwickler immer noch gute Druckplatten lieferte. Beispiele 2 und 3 sind dabei erfindungsgemäße Beispiele, die Beispiele 1, 4 und 5 dienen dem Vergleich.

Die entwickelten und getrockneten Platten zeigten in allen Fällen eine zufriedenstellende Reproduktionsqualität. Beim Einfärben der erhaltenen entwickelten Druckplatten zeigte sich jedoch, daß die nach den Beispielen 1, 4 und 5 hergestellten Platten tonten, d. h. auch in den ausgewaschenen Bereichen der angefeuchteten Druckplatte beim Einfärben Farbe angenommen hatten. Bei den nach Beispielen 2 und 3 entwickelten Platten hingegen konnte kein Tönen festgestellt werden.

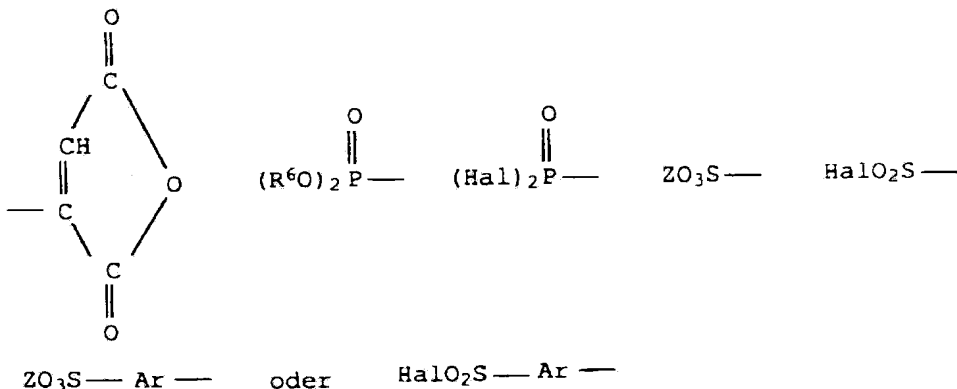
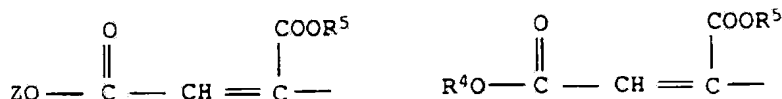
Patentansprüche

1. Wäßrige, wenigstens eine basisch wirkende Verbindung enthaltende Entwicklerlösung mit einem pH-Wert > 7 für negativ oder positiv arbeitende lichtempfindliche Offset-Druckplatten auf Basis von lichtempfindlichen Diazo-Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entwicklerlösung 0,1 bis 50 g, pro Liter

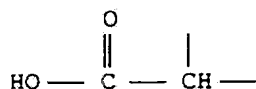
der Entwicklerlösung, eines oder mehrerer der Silane der allgemeinen Formel (I)



enthält, worin R^1 und R^2 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder für einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen und X für einen der Reste



steht, wobei R^3 für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, einen Carbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen aus diesem Carbonsäurerest und der an R^3 gebundenen Methylencarbonsäuregruppe



gebildeten Carbonsäureanhydridring steht,

R^4 und R^5 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen,

R^6 für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall,

Ar für einen Arylenrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Hal für ein Chloratom oder ein Bromatom,

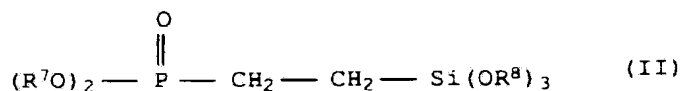
y für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2

stehen, wobei die Silane der allgemeinen Formel (I) in der Entwicklerlösung in hydrolysierte Form, insbesondere in Salzform, gelöst vorliegen.

2. Wäßrige Entwicklerlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silane der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 1 bis 25 g/l Entwicklerlösung enthalten sind.

3. Wäßrige Entwicklerlösung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silane solche der allgemeinen Formel (II)



als Hydrolysat gelöst enthält, wobei in der allgemeinen Formel (II) R^7 und R^8 , gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen.

4. Entwicklerlösung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silan der allgemeinen Formel (II) das Kaliumsalz der [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure enthält.

5. Wäßrige Entwicklerlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 12 besitzt.

6. Wäßrige Entwicklerlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich oberflächenaktive Substanzen enthält.

7. Wäßrige Entwicklerlösungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Komplexbildner enthält.

8. Wäßrige Entwicklerlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Puffersysteme enthält.